



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002088208 A**(43) Date of publication of application: **27.03.02**

(51) Int. Cl.

C08L 23/28
B60C 5/14
C08K 3/04
C08K 3/34
C08K 7/00
C08L 9/00
C08L 77/00
C08L 91/00

(21) Application number: **2000053743**(22) Date of filing: **29.02.00**(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(72) Inventor: **KAWAGUCHI YASUMI**
WADA ICHIRO
NAKAMURA TAKASHI

(54) RUBBER COMPOSITION FOR INNER LINERS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition for use in inner liners of pneumatic tires with excellent air permeation resistance and improved processability, and to provide, by using the composition, an pneumatic tire that allows its inner liner to reduce the gauge to a great extent, while

preserving the inner pressure preserving characteristics.

SOLUTION: A rubber component comprising 40-100 wt.% of a halogenated butyl rubber and <60 wt.% of a diene rubber is compounded with a layered or planar mineral such as kaolin or clay to form a rubber composition for use in inner liners of pneumatic tires. A pneumatic tire is prepared by using the composition.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-88208

(P2002-88208A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 23/28		C 0 8 L 23/28	4 J 0 0 2
B 6 0 C 5/14		B 6 0 C 5/14	A
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
3/34		3/34	
7/00		7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-53743(P2000-53743)

(22)出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 川口 保美

東京都小平市小川東町1-24-11

(72)発明者 和田 一郎

埼玉県飯能市美杉台5-2-12-213

(72)発明者 中村 俊

東京都小平市小川東町3-3-6-307

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インナーライナー用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 耐空気透過性に優れると共に加工性が向上した空気入りタイヤのインナーライナー用ゴム組成物を提供すること。また、このようなゴム組成物を用いることにより、タイヤ内圧保持性を保ちつつ、インナーライナーの大幅な薄ゲージ化が可能な空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】 ハロゲン化ブチルゴム40～100重量%とジエン系ゴム60重量%未満とからなるゴム成分に、カオリン、クレイなどの層状又は板状鉱物を配合してなる空気入りタイヤのインナーライナー用ゴム組成物、及びそれを用いた空気入りタイヤである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化ブチルゴム40～100重量%とジエン系ゴム60重量%未満とからなるゴム成分に、層状又は板状鉱物を配合してなる空気入りタイヤのインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項2】 層状又は板状鉱物は、アスペクト比が5以上、30未満のカオリン質クレイである請求項1に記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項3】 層状又は板状鉱物が、シリカ及びアルミナの含水複合体である請求項1又は2に記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項4】 前記ゴム成分100重量部に対して、さらに窒素吸着比面積(N_2 SA)が26～170 m^2/g のカーボンブラック0～40重量部と、ナフテン系又はパラフィン系オイル1重量部以上とを配合してなる請求項1に記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項5】 層状又は板状鉱物の配合量が、ゴム成分100重量部に対して60～320重量部であり、かつ該鉱物と前記カーボンブラックとの合計量が60～360重量部である請求項1～3のいずれかに記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項6】 前記ゴム成分100重量部に対して、さらに有機短繊維を0.3～1.5重量部配合してなる請求項1～5のいずれかに記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項7】 有機短繊維が、ポリアミド繊維である請求項6に記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のゴム組成物をインナーライナーに用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、空気入りタイヤのインナーライナー用ゴム組成物に関し、さらに詳しくはハロゲン化ブチルゴムを含有する特定配合ゴム組成物を空気入りタイヤのインナーライナーに用いることにより、耐空気透過性に優れ、かつ加工性が改良されたインナーライナー用ゴム組成物及びそれを用いた軽量化可能な空気入りタイヤを提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、空気入りタイヤの内面には、空気漏れを防止しタイヤ空気圧を一定に保つために、ハロゲン化ブチルゴムなどの低気体透過性ゴムからなるインナーライナー層が設けられている。しかし、ブチルゴムの含有量を多くすれば、未加硫ゴムの強度は低下し、ゴム切れやシート穴空きなどを生じ易く、特にインナーライナーを薄ゲージ化する場合には、タイヤ製造時に内面のコードが露出し易いという問題を生じる。一方、近年の省エネルギーの社会的な要請に伴い、自動車タイヤの軽量化を目的として、インナーライナー層を薄ゲージ化するための手法が提案されている。例えば、特開平7-4

0702号公報や特開平7-81306号公報には、ナイロンフィルム層や塩化ビニリデン層をインナーライナー層を従来のブチルゴムの代わりに用いる手法が開示されている。また、特開平10-26407号公報には、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂などの熱可塑性樹脂とエラストマーとのブレンドからなる組成物のフィルムを用いることが開示されている。しかし、これらのフィルムを用いる方法は、タイヤ軽量化はある程度可能であるとしても、マトリックス材が結晶性の樹脂材料であるために、特に5℃以下の低温での使用時における耐クラック性や耐屈曲疲労性が通常用いられるブチルゴム配合組成物層の場合より劣るという欠点があり、また、タイヤ製造も複雑となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような状況下で、耐空気透過性に優れると共に、未加硫ゴムの加工性が向上したインナーライナー用ゴム組成物を提供することを目的とするものである。また本発明は、このようなゴム組成物を用いることにより、タイヤ内圧保持性を保ちつつ、インナーライナーの大幅な薄ゲージ化が可能で、しかも低温時においても良好な耐クラック性と耐屈曲疲労性とを有する空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好ましい性質を有するインナーライナー用ゴム組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、層状又は板状鉱物を配合してなる特定ゴム組成物を用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、ハロゲン化ブチルゴム40～100重量%とジエン系ゴム60重量%未満とからなるゴム成分に、層状又は板状鉱物を配合してなる空気入りタイヤのインナーライナー用ゴム組成物を提供するものである。また本発明は、前記ゴム組成物をインナーライナーに用いた空気入りタイヤを提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明のゴム組成物において用いられるゴム成分としては、ハロゲン化ブチルゴム40重量%以上を含むものであれば、ハロゲン化ブチルゴム単独であってもよく、ジエン系ゴムとのブレンドであってもよい。このゴム成分中のハロゲン化ブチルゴムの含有量が40重量%未満では十分な耐空気透過性が発揮されない。

【0006】 前記ハロゲン化ブチルゴムとしては、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、その変性ゴムなどが含まれる。例えば塩素化ブチルゴムとしては「Enjay Butyl HT10-66」(エンジェイケミカル社製、商標)があり、臭素化ブチルゴムとしては「プロモブチル2255」(エクソン社製、商標)がある。ま

た、変性ゴムとしてイソモノオレフィンとパラメチルスチレンとの共重合体の塩素化又は臭素化変性共重合体を用いることができ、例えば「Expro 50」(エクソン社製、商標)などとして入手可能である。このようなハロゲン化ブチルゴムとブレンドされるジエン系ゴムとしては、例えば天然ゴム、イソブレン合成ゴム(IIR)、シス1,4-ポリブタジエン(BR)、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン(1,2BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

【0007】次に、本発明のゴム組成物に配合される層状又は板状鉱物は、天然品、合成品のいずれも適用され、特に限定はなく、例えばカオリン、クレイ、マイカ、長石、シリカ及びアルミナの含水複合体などが挙げられる。これらの中ではカオリン質クレイ及びマイカが好ましく、特にカオリン質クレイが好ましい。これら層状又は板状鉱物の粒径は通常0.2~2 μ mのものが用いられるが、特にアスペクト比は5~30であることが好ましく、さらに8~20であることが好ましい。アスペクト比が5未満では耐空気透過性の改質効果で充分でないことがあり、30以上であれば加工性が悪化する恐れがある。本発明において、層状又は板状鉱物の配合量は、前記ゴム成分100重量部に対して200重量部を超え320重量部以下であることが好ましい。200重量部以下では耐空気透過性の改良効果が少なく、320重量部を超えれば加工性が悪化するおそれがある。

【0008】本発明のゴム組成物において用いられるカーボンブラックは、ゴム成分100重量部に対して0~40重量部が好ましく、さらに5~35重量部であることが好ましい。カーボンブラックの種類は特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填剤として慣用されているものの中から任意のものを適宜選択して用いることができ、例えばFEF、SRF、HAF、ISAF、SAFなどが挙げられる。これらの中では窒素吸着比面積(N_2 SA)が26~170 m^2/g のものが好ましい。なお、 N_2 SAはASTMD3037-88に準拠して測定される。さらに、これらカーボンブラックを配合した場合には、ナフテン系オイル又はパラフィン系オイルを、ゴム成分100重量部に対して1重量部以上、特に3~20重量部配合することが好ましい。ここで、ナフテン系オイルは環分析による $\%C_{18}$ が30以上のものであり、パラフィン系オイルは $\%C_{18}$ が60以上のものである。また、前記層状又は板状鉱物とカーボンブラックとの合計量としては、耐空気透過性、耐屈曲疲労性及び加工性を考慮して60~360重量部であることが好ましい。

【0009】また、本発明のゴム組成物においては、層状又は板状鉱物のゴムへの分散性を向上させるために、所望により、シランカップリング剤、ジメチルステアリル

アミン、トリエタノールアミンなどの分散改良剤を添加することができる。さらに、有機短繊維を配合した場合には、インナーライナーの薄ゲージ化してタイヤを製造する際に生じる内面コード露出を抑制することができる。この有機短繊維は、平均径1~100 μ mで、平均長は0.1~0.5mm程度であることが好ましい。この有機短繊維は、FRR(短繊維と未加硫ゴムとの複合体)として配合してもよい。このような有機短繊維の配合量は0.3~15重量部が好ましい。0.3重量部未満では内面コード露出の解消効果は少なく、15重量部を超えれば加工性に悪影響を及ぼすことがある。有機短繊維の材質には特に制限はなく、例えばナイロン6、ナイ66などのポリアミド、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリエチレンなどを挙げることができるが、これらの中では、ポリアミドが好ましい。また、有機短繊維配合ゴムのモデュラスを増大させるためにはヘキサメチレンテトラミンやレゾルシンなどのゴムと繊維との接着向上剤をさらに配合することができる。本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、前記の配合剤以外に、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを配合させることができる。

【0010】このようにして得られた本発明のゴム組成物は、タイヤのインナーライナー用ゴム組成物として用いられる。また、本発明の空気入りタイヤは、前記のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階でインナーライナー用部材として押出し加工され、従来の製造工程により、インナーライナーが薄ゲージ化されたタイヤを容易に製造することができる。

【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、加硫ゴムの物性は下記の方法に従って測定した。

(1) 耐空気透過性

JIS K7126「プラスチックフィルム及びシート気体透過度試験方法」のA法(差圧式)により測定し、比較例1を100とする指数値で示した。この値が大きいほど耐空気透過性は良好である。

(2) 耐屈曲疲労性

デマッチャー試験法により、室温、40mmストロークの条件下でサンプルが破断するまでの回数を測定し、比較例1を100とする指数値で示した。この値が大きいほど耐屈曲疲労性は良好である。

(3) 未加硫ゴムモデュラス

JIS 5号形(リング状試験片)を用いJIS K6301-1995に従って引張速度のみ100 \pm 5mm

10

20

30

40

50

／分として50%伸長時の引張応力(M₅₀)を測定し、比較例1を100とする指数値で示した。この値が大きいほどモジュラスは大きい。

【0012】実施例1～12及び比較例1～3

第1表に示す種類と量の配合剤及びスピンドルオイル

5.0重量部、亜鉛華1.0重量部、加硫促進剤NS

[大内新興化学工業(株)製 商標(N-タープチルー2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)] 0.5重量部*

*及び硫黄1.0重量部を配合してゴム組成物を調製した。この配合物を180℃、10分間の条件で加硫し、得られた各試験片ゴムについて、耐空気透過性(60℃)、耐屈曲疲労性及び未加硫ゴムモジュラスを測定した。その結果を第1表に示す。

【0013】

【表1】

第1表-1

配合組成(重量部)		比較例			実施例	
		1	2	3	1	2
天然ゴム		—	—	55	55	—
1,2BR ¹⁾		—	—	—	—	—
塩素化ポリブタジエン ²⁾		100	100	45	45	100
変性ポリブタジエン ³⁾		—	—	—	—	—
FRR ⁴⁾		—	—	—	—	—
ナイロン6短繊維 ⁵⁾		—	—	—	—	—
カーボンブラックGPF		55	10	10	20	20
カーボンブラックSAF		—	—	—	—	—
クラウンクレイ ⁶⁾		—	220	—	—	—
偏平クレイ ⁷⁾		—	—	370	350	250
カップリング剤 Si69 ⁸⁾		—	—	—	—	—
分散改良剤 ⁹⁾		—	6	10	9	5
レゾルシン		—	—	—	—	—
ヘキサメチレンジアミン		—	—	—	—	—
結果 (指数)	耐空気透過性 (60℃)	100	150	330	300	450
	耐屈曲疲労性	100	90	90	110	150
	加硫ゴムモジュラス	100	110	190	180	150

【0014】

【表2】

第1表-2

配合組成 (重量部)		実施例				
		3	4	5	6	7
天然ゴム		—	—	—	—	—
1, 2 BR ¹⁾		—	—	—	20	—
塩素化ポリブタジエン ²⁾		100	94	100	80	100
変性ポリブタジエン ³⁾		—	—	—	—	—
FRR ⁴⁾		—	9	—	—	—
ナロン6 短繊維 ⁵⁾		—	—	—	—	—
カーボンブラック GPF		20	20	—	20	10
カーボンブラック SAF		—	—	20	—	—
クラウンクレイ ⁶⁾		—	—	—	—	—
偏平クレイ ⁷⁾		300	250	250	220	210
カップリング剤 Si69 ⁸⁾		—	—	—	4	3
分散改良剤 ⁹⁾		8	5	5	—	4
レゾルシン		—	—	—	—	—
ヘキサメチレンジアミン		—	—	—	—	—
結果 (指数)	耐空気透過性 (60℃)	650	430	450	360	440
	耐屈曲疲労性	100	135	145	100	140
	加硫量モジュール	170	220	160	170	190

【0015】

【表3】

第1表-3

配合組成（重量部）		実 施 例				
		8	9	10	11	12
天然ゴム		—	2 0	—	—	—
1，2 BR ¹⁾		—	—	—	—	—
塩素化ポリブタジエン ²⁾		1 0 0	8 0	1 0 0	1 0 0	—
変性ポリブタジエン ³⁾		—	—	—	—	8 6
FRR ⁴⁾		—	—	—	—	2 1
ナイロン6 短繊維 ⁵⁾		—	—	—	5	—
カーボンブラック GPF		—	1 0	3 5	2 0	2 0
カーボンブラック SAF		—	—	—	—	—
クラウンクレイ ⁶⁾		—	—	—	—	—
偏平クレイ ⁷⁾		2 1 0	2 1 0	2 5 0	2 1 0	2 5 0
カップリング剤 Si69 ⁸⁾		3	—	—	—	—
分散改良剤 ⁹⁾		4	—	5	4	5
レゾルシン		—	—	—	2	—
ヘキサメチレンジアミン		—	—	—	1.3	—
結果 （指数）	耐空気透過性 （60℃）	1 0 0	1 5 0	3 3 0	3 0 0	4 5 0
	耐屈曲疲労劣性	1 0 0	9 0	9 0	1 1 0	1 5 0
	加硫ゴムモジュラス	1 0 0	1 1 0	1 9 0	1 8 0	1 5 0

【0016】〔注〕

1) シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン (ジェイ・エス・アール (株) 製 商標: 「JSR RB810」)

2) 「Enjay Butyl HT10-66」 (エンジェイケミカル社製, 商標)

3) イソブチレン-パラメチルスチレン共重合体のハロゲン化物 (エクソン社製商標: 「EXPRO50」)

4) FRR [宇部興産 (株) 製 商標: 「HE 0100」, 天然ゴム: ナイロン短繊維=2:1 (重量比)]

5) ナイロン6 短繊維 [ユニチカ株製 短繊維 (平均径: 3.3 dtex, 平均長: 1mm)]

6) クラウンクレイ [白石カルシウム (株) 製 商標: 「Crown Clay-S」]

7) 偏平クレイ [J. M. Huber社製 商標: 「POLYFIL DL」 (アスペクト比: 10)] (偏平クレイとは、カオリンクレイのアスペクト比が大きいもの)

8) Si69; 商標, デクサ社製

9) 分散改良剤 [ジメチルステアリルアミン (花王 (株) 製 商標: 「DM80」)]

10) その他の配合剤としての軟化剤, 亜鉛華, 加硫促進剤及び硫黄の種類, 量については前出。

【0017】本発明による実施例1~12においては、従来のインナーライナー用ゴム組成物である比較例1に比べて、少なくとも耐屈曲疲労性は保持したままで耐空気透過性が大きく向上しており、また同時に未加硫ゴムモジュラスの増大も大きい。

【0018】

【発明の効果】本発明のインナーライナー用ゴム組成物は、従来のブチルゴム配合組成物に比べ、耐空気透過性が著しく向上すると共に、加工性が向上しタイヤ製造時における未加硫時のシート切れ性や穴空き性も改良される。また、このゴム組成物をインナーライナー用ゴムに用いた空気入りタイヤは、タイヤ内圧を保持しつつ、インナーライナー用ゴムの薄ゲージ化によりタイヤの軽量化が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L	9/00	C 0 8 L	9/00
	77/00		77/00
	91/00		91/00

F タ-ム(参考) 4J002 AC01X AC03X AC04X AC05X
AC07X AC08X AE053 BB24W
CL004 DA036 DJ006 DJ016
DJ036 DJ056 FA044 FD014
FD016 FD023 GN01